Über das

N-Propylpseudocumol

und einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Georg Damm

aus

Krossen a/O.

AGAD. UNIVERSITÄTS BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0153

Allgemeiner Teil.

Zur Darstellung der Homologen der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden zwei Synthesen angewendet.

I. Synthese von Kohlenwasserstoffen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Synthese von Friedel und Crafts.

Diese Forscher fanden im Jahre 1877, dass das Aluminiumchlorid ganz ähnlich wirke wie der Zinkstaub bei der Zincke'schen Synthese; bald erwies sich das Chloraluminium als ein ungleich wirksameres Mittel zur Synthese unter Halogenwasserstoffabspaltung wie der Zinkstaub; gegenüber diesem beruht seine Überlegenheit darauf, dass es in viel weiterem Umfange verwendbar ist und meist bessere Ausbeute liefert. Durchweg tritt die Halogenwasserstoffabspaltung derart ein, dass aromatisch gebundener

Wasserstoff mit fett gebundenem Halogen sich verbindet und die dadurch entstandenen Reste sich zusammenlagern:

$$C_6H_6 + C_2H_5Br = C_6H_5 . C_2H_5 + HBr.$$

Wie O. Jacobsen[1] nachwies, können bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben den bekannten synthetischen Reaktionen wie

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_6 . CH_3 + HCl$$

auch Reaktionen der entgegengesetzten Art, wie

$$C_6H_6 . CH_3 + HCl = C_6H_6 + CH_3Cl$$

eintreten.

Er stellte die Versuche in der Art an, dass er die Benzolkohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid teils für sich, teils in einem Strom trockner Salzsäure auf verschiedene Temperaturen erhitzte und kam zu Resultaten, die mit den Beobachtungen von Anschütz und Immendorf[2] zusammenfallen.

Als Töhl und Heise[3] die Einwirkung von Aluminiumchlorid bei 100° auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe studierten, indem sie gleichzeitig einen Strom trockner Salzsäure durch das Gemisch leiteten, erhielten sie folgende Resultate:

1. Aus Äthylbenzol entstanden Benzol, Diäthylbenzole (viel p- neben wenig m-) und Triäthylbenzole neben Theer. (vergl. Anschütz und Immendorf[4])

---

[1]) B. 18, 338.
[2]) B. 17, 2816.
[3]) B. 25, 743 c, Ann. 270, 155–171.
[4]) B. 19, Ref. 744.

2. Isopropylbenzol (Cumol) lieferte Propan, Benzol, Di-isopropylbenzole (m- und p-), höher siedende Kohlenwasserstoffe und Theer. Das Entstehen von Propan bei dieser Reaktion wird durch eine Erklärung verständlich, die Friedel und Crafts[1] für die Bildung von Hydrüren bei ähnlichen Zersetzungen gegeben haben. Sie nehmen an, dass die intermediären Verbindungen von minder gechlortem Aluminium mit aromatischen Resten durch Hitze zersetzt werden. Es entsteht Aluminiumchlorür, welches der Salzsäure Chlor unter Regenerierung von Aluminiumchlorid entzieht. Der hierdurch frei werdende Wasserstoff veranlasst die Bildung von Reduktionsprodukten.

3. n-Propylbenzol ergab Benzol, Di-n-propylbenzol (m- und p-) (vergl. B. 24, 772) neben Theer.

4. n-Butylbenzol lieferte Benzol und Di-n-Butylbenzole (m- und p-) neben höher siedenden Produkten.

Hieraus folgt, dass auch längere Seitenketten leicht und unverändert von Molekül zu Molekül übertragen werden können.

Im Jahre 1878 erhielten Ador und Rilliet[2] bei der Einwirkung von Chlormethyl und Aluminiumchlorid auf Toluol ein Gemisch der Xylole (m-Xylol, mit etwa 5% p-Xylol, aber ohne o-Xylol).

Jacobsen[3] fand hingegen 1881, dass unter den von Ador und Rilliet eingehaltenen Versuchs-

---

[1]) Compt. rend. 100, 692—698.
[2]) B. 11, 1627.
[3]) B. 14, 2628.

bedingungen o-Xylol mit einigen Procenten p-Xylol und noch geringere Mengen m-Xylol entsteht. Als Jacobsen[1] später 1885 beim Abbau von Pseudocumol nicht ortho-, sondern meta- oder letzteres mit wenig para-Xylol gemischt, erhielt, glaubte er annehmen zu müssen, dass Ador und Rilliet's Xylol-Gemisch wesentlich durch Wiederabbau entstanden sei, während das seinige das Produkt direkter Methylierung sei. Mehrfache Versuche, die er der obigen Annahme entsprechend ausführte, lieferten jedoch stets das Ador-Rilliet'sche Resultat, während er ortho-Xylol nicht wieder erhalten konnte.

Nach diesen eigentümlichen Angaben versuchten Heise und Töhl das Verhalten des o-Xylols gegen Aluminiumchlorid kennen zu lernen. Der vollständigen Übersicht halber setzen sie auch das p-Xylol, sowie das bereits von Jacobsen und Anschütz und Immendorff untersuchte m-Xylol unter gleichen Bedingungen der Aluminiumchloridwirkung aus und kamen zu folgendem Resultat:

Aus o-Xylol wurden Benzol, m- und wenig p-Xylol, Pseudocumol und wenig Mesitylen, aus p-Xylol wurde Benzol, m-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol und aus m-Xylol wurde Benzol, etwas p-Xylol, Mesitylen und wenig Pseudocumol erhalten. Demnach findet bei o- und p-Xylol eine Wanderung

---

[1]) B. 18, 342.

des Methyls unter Bildung von m-Xylol statt, indem nebenher ungleich langsamer die gewöhnliche Auf- und Abbaureaktion verläuft.

Für die praktische Ausführung der Synthese von Friedel und Crafts ist es unbedingt erforderlich dass ebenso wie bei der Fittig'schen Synthese Reagentien und Gefässe vollständig trocken sind. Damit der durch den Rückflusskühler entweichende Halogenwasserstoff keine Gelegenheit findet, aus der Luft Wasser anzuziehen und dann in Form flüssiger Säure in den Kolben znrückzufliessen, wird auf den Kühler ein nach abwärts gebogenes Chlorcalciumrohr aufgesetzt. Das Aluminiumchlorid muss frisch sein. Es werden ungefähr äquivalente Mengen von Kohlenwasserstoff, Halogenverbindung und Aluminiumchlorid verwendet. Die günstigen Temperaturen liegen zwischen 40° und 90°, selten höher.

Nach den ersten Angaben von Friedel und Crafts ist das Verfahren folgendermassen.

In einen geräumigen Kolben giesst man eine nicht zu geringe Menge Schwefelkohlenstoff oder Petroläther, trägt das Aluminiumchlorid ein, setzt den Rückflusskühler auf und giebt mittelst eines Tropftrichters das Gemisch aus Kohlenwasserstoff, Halogenverbindung und Verdünnungsmittel in kleinen Mengen zu, indem man kräftig schüttelt und abwartet, bis die unter starker Halogenwasserstoffentwickelung und freiwilliger Erwärmung vor sich gehende Reaktion nachgelassen hat. Bei einigen Körpern ist es zweckmässiger das Aluminiumchlorid in das Gemisch aus

Kohlenwasserstoff und Verdünnungsmittel in kleinen Mengen allmählich hinzuzugeben, so z. B. bei der Darstellung von Methylbenzol.

Wenn alles eingetragen ist, so erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Halogenwasserstoffentwickelung nahezu aufhört; manchmal geht die Reaktion ohne äussere Wärmezufuhr zu Ende; eine längere Einwirkung als höchstens 12 bis 15 Stunden ist niemals günstig.

Von Körpern, die mit Hülfe dieser Synthese dargestellt worden sind, mögen folgende Erwähnung finden.

Aus den entsprechenden Mengen Benzol und Bromäthyl ist die Reihe von mono- bis hexa-äthylbenzol erhalten worden.

Tetraäthylbenzol

Pentaäthylbenzol, Jacobsen[1]

Hexaäthylbenzol aus Benzol und Äthylchlorid von Albright, Morgan, Woolworth[2]

Benzylchlorid liefert mit Benzol Diphenylmethan, mit Toluol Tolylphenylmethan.

Friedel und Crafts[3]

Amylbenzol aus Amylchlorid und Benzol.

Friedel und Crafts[4]

---

[1]) B. 21, 2819.
[2]) J. 1878, 405.
[3]) B. 17, Ref. 376.
[4]) B. 17, Ref. 376.

Acethylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid geben Äthylbenzol. Weniger gut reagieren Äthylbromid und Äthyljodid[1]

Durol aus Chlormethyl und Benzol, gleichzeitig entsteht Hexamethylbenzol (Melliten) und Pentamethylbenzol[2].

Darstellung der 3 Durole aus einem Gemisch von Mesitylen und Pseudocumol durch Behandlung mit Jodmethyl und Aluminiumchlorid.

Claus und Foecking[3].

II. Synthese von Kohlenwasserstoffen durch Halogenentziehung mit Natrium.

Wurtz-Fittig'sche Synthese.

Die Einführung des Natriums zur Synthese von Kohlenwasserstoffen verdanken wir Wurtz (1855), vom Jahre 1863 ab stellte Fittig auf diesem Wege eine Reihe von Homologen des Benzols dar und vervollkommnete die Technik des Verfahrens; seitdem führt die Methode den Namen Wurtz-Fittig'sche Synthese.

Man kann mittelst Natrium aus den entsprechenden Chlor-Brom-, und Jod-Verbindungen rein fette, rein aromatische und gemischt fett-aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten.

---

[1]) B. 17, Ref. 376.
[2]) B. 17, Ref. 376.
[3]) B. 20, 3097.

Gewöhnlich werden die Halogenverbindungen mit dem 2—3fachen Volum eines indifferenten Lösungsmittel verdünnt. Als solche eignen sich: Äther, Petroläther, Benzol, Toluol etc. Bemerkenswert ist, dass durch Petroläther uud Benzol die Reaktion sehr verlangsamt wird, während Äther sie wenig hemmt oder selbst beschleunigt und trotzdem den Zweck des Verdünnungsmittels, sie in gleichmässigem Gange zu erhalten, gut erfüllt. Selbstverständlich muss alles Material sorgfältig getrocknet sein; denn jede Spur Wasser entwickelt mit dem Natrium Wasserstoff, welcher im Entstehungszustande die Halogenverbindungen reduziert und dadurch Verluste verursacht. Das Natrium muss sorgfältig von der oberflächigen Kruste gereinigt und durch die Natriumpresse in Draht- oder Bandform gebracht sein; gewöhnlich nimmt man das anderthalbfache der berechneten Menge. Meist ist die Wärmeentwickelung während der Reaktion so beträchtlich, dass nicht blos ein Rückflusskühler aufgesetzt, sondern auch der Kolben von vornherein durch kaltes Wasser oder Eis gekühlt werden muss.

Es mögen hier einige Körper folgen, die mit Hülfe der Fittig'schen Synthese dargestellt worden sind.

Äthan aus Methyljodid durch Einwirkung von Natrium, neben Methan und Äthylen

Buckeisen und Wanklyn[1]

---

[1]) A. 116, 330.

n-Butan aus Äthyljodid.
Löwig und Scholz[1]

n-Octan aus n-Butyljodid
Schorlemmer[2]

n-Hexadekan aus n-Oktyljodid
Krafft[3]

n-Octadekan aus n-Nonyljodid.
Krafft[4]

n-Eikosan aus n-Decyljodid
Krafft[5]

Diallyl aus Allyljodid und Natrium beim Erwärmen
Berthelot und Luca[6]

Darstellung von Diphenyl aus Brombenzol in ätherischer Lösung und Natrium
Fittig[7]

Toluol aus Brombenzol und Methyljodid in ätherischer Lösung
Fittig, Tollens[8]

Äthylbenzol aus Brombenzol und Äthylbromid[9]
Fittig, Tollens
Fittig, König

---

[1]) J. 1860, 397.
[2]) A. 161, 280.
[3]) B. 19, 2222.
[4]) B. 19, 2220.
[5]) A. 19, 2219.
[6]) A. 100, 361. 132, 202.
[7]) A. 131, 304.
[8]) A. 131, 304.
[9]) A. 131, 310. A. 144, 277.

Pseudocumol aus Brom-p-Xylol und Methyljodid Fittig, Jannasch[1]

Obwohl Fittig selbst angiebt[2], dass Versuche durch Einführung von Alkoholradikalen Homologe des Mesitylens darzustellen, fehlschlugen, ist es 1875 Jannasch gelungen[3] in das Mesitylen durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium auf Monobrommesitylen eine Methylgruppe einzuführen und ist so zu einem Methylmesitylen oder dem Isodurol gelangt. Später stellte Tripke[4] mit Hülfe der Fittig'schen Synthese das Äthylmesitylen und Propylmesitylen dar. Fittig hatte versucht Isopropyl-Gruppen einzuführen, hatte aber nur Versuche mit dem Isopropyljodid angestellt, welche misslangen. Im hiesigen Laboratorium gelang es Töhl und Passow in das p-Bromtoluol die Isopropylgruppe einzuführen. Zu diesem Zwecke verwendeten sie nicht wie Fittig Isopropyljodid, sondern Isopropylbromid. Auch gelang es ihnen durch Anwendung von o-Toluol und Isopropylbromid das noch einzig fehlende o-Cymol das o-Isopropylmethylbenzol darzustellen.

Es ist allerdings von wesentlicher Bedeutung für die Ausbeute welches Alkyl zur Anwendung gelangt. Unter sonst gleichen Umständen reagieren die Bromide am leichtesten[5], eine bedeutend geringere

---

[1]) A. 151, 286.
[2]) A. 147, 7 Anm.
[3]) B. 8, 355.
[4]) Dissert. 1896, Rostock.
[5]) B. 24, 1649.

Ausbeute liefern die Chloride und Jodide. So gelangte O. Jacobsen, um die Konstitution des Cymols aufzustellen, wegen des ungünstigen Verlaufs der Reaktion mittelst Propyljodids zu falschen Angaben, welche durch Widmann[1] und Töhl[2] erst später richtig gestellt wurden. Während Töhl bei Anwendung von Propylbromid ca. 32 gr eines bei 183°—184° siedenden Kohlenwasserstoffes — p-Propyltoluol — nach den Angaben von Widmann erhalten hatte, betrug die Ausbeute bei Anwendung von Propyljodid nach den Angaben von O. Jacobsen nur 8 gr des denselben Siedepunkt besitzenden Kohlenwasserstoffes.

Für das Studium der Kohlenwasserstoffe ist die Wurtz-Fittig'sehe Synthese von grundlegender Bedeutung gewesen; sie ist auch heute noch der beste Weg zur Darstellung zahlreicher Kohlenwasserstoffe, da sie allgemein anwendbar zu sein scheint.

Da Tripke[3] die Beobachtung gemacht hatte, dass beim Nitrieren des Propylmesitylens ausser dem zu erwartenden Mono- und Dinitro-Produkt noch in geringer Menge ein dritter Körper von konstantem Schmelzpunkt erhalten wurde, der bis jetzt noch nicht identifiziert ist, der aber nach der Analyse nicht ein Gemenge oder eine Verbindung

---

[1]) B. 24, 439.
[2]) B. 24, 1649.
[3]) Dissert. 1896, Rostock.

des Mono- und Dinitro-Produktes sein kann, auch nicht von etwa noch als Verunreinigung den Kohlenwasserstoff begleitendem Mesitylen herrührt, unternahm ich einerseits um ein isomeres von dem Propylmesitylen, andererseits um die eigentümlichen Verhältnisse bei der Nitrierung desselben zu erforschen auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Töhl die Synthese des Propylpseudocumol.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für das n-Propylpseudocumol stellte ich das Brompseudocumol nach den Angaben von Beilstein und Kögler, sowie Ernst und Fittig folgendermassen dar.

Zu 100 gr Pseudocumol, in welchem 2—3 gr Jod aufgelöst waren, liess ich durch einen Tropftrichter 133 gr Brom langsam zufliessen. Die Reaktion geht bei gutem Kühlen mit Eis und häufigem Umschütteln ziemlich ruhig vor sich und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)_3 + 2\ Br. = C_6H_2Br.(CH_3)_3 + H\,Br.$$

Die sich in reichlicher Menge entwickelnden Bromwasserstoffdämpfe wurden durch ein Abzugsrohr fortgeleitet. Wenn die ganze Menge Brom hinzugetropft ist, erstarrt der ganze Inhalt zu einem Krystallbrei. Derselbe wird abgesaugt und durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und auf Thontellern getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich 68—70 gr reines Brompseudocumol mit dem Schmelzpunkt 72°.

N-Propylpseudocumol.

$C_6H_2(NH_3)_3C_3H_7$.

In einen $^1/_2$ Liter Kolben wurden 20—22 gr blank geschnittenes metallisches Natrium (6—8 gr im Überschuss) mit völlig wasserfreiem Äther gebracht und der Kolben mit einem aufsteigenden Kühler verbunden. Darauf wurden 50 gr völlig reines und trocknes Brompseudocumol in ätherischer Lösung mit 35 gr n-Propylbromid ($^5/_4$ der berechneten Menge) von oben durch den Kühler in den Kolben gegossen. Um das Gemisch vor dem beeinträchtigenden Einfluss feuchter Luft zu schützen, wurde das obere Ende des Kühlers mit nach unten gebogenem, langem Chlorcalciumrohr versehen. Da die Reaktion stets sofort begann und heftig zu werden drohte, so wurde sie namentlich in den ersten Stunden durch sorgfältige Abkühlung des Wasserbades mittels Eis gemässigt. In 2 mal 24 Stunden war der Process beendet; doch hat es sich als zweckmässig erwiesen zum Schluss noch das Wasserbad einige Zeit bis ungefähr auf 40° zu erwärmen, um noch das in Draht- oder Bandform gebrachte Natrium, welches mit einem blauen pulverigen Reaktionsprodukte beschlagen war, zur Wirkung kommen zu lassen. Von der, von den Natriumrückständen befreiten, ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Gemisch der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach wiederholtem sorgfältigen Fraktionieren erhielt ich ca. 5 gr eines bei 221—222° siedenden Kohlenwasserstoffes von schwach

aromatischem Geruch. Beim Ansetzen der doppelten Menge Brompseudocumols resp. n-Propylbromids erhielt ich im Verhältnis eine schlechtere Ausbeute, nämlich nur 8 gr. Bei Anwendung von à 25 gr Brompseudocumol uud der entsprechenden Menge von Propylbromid ergaben 4 Synthesen zusammen nur 6—7 gr Ausbeute.

Elementaranalyse.

0,2468 gr lieferten 0,8025 gr Kohlensäure und 0,2573 gr Wasser.

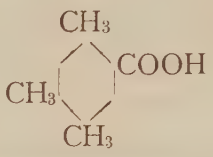
Berechnet:	Gefunden:
C 88,88 %	88,69 %
H 11,11 „	11,58 „

Der Vorgang bei der Synthese ist folgender:

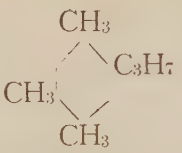
$$C_6H_2(CH_3)_3Br + C_3H_7Br + 2\,Na = C_6H_2(CH_3)_3C_3H_7 + 2\,NaBr.$$

Um die Konstitution des Propylpseudocumols zu erfahren, wurden einige Gramm ca. 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure (1 : 5) in einem Kölbchen am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Beim Erkalten schied sich ein weisses Pulver ab. Da noch unangegriffener Kohlenwasserstoff auf der Oberfläche vorhanden war, wurde der Inhalt des Kölbchens mit Äther ausgeschüttelt, um die ausgeschiedene Säure in Lösung zu bringen. Hierauf wurde die ätherische Lösung mit kohlensaurem Ammoniak tüchtig geschüttelt und mit Salzsäure versetzt. Da sich bei der Oxidation nicht nur die einbasische, sondern auch mehrbasische Säuren gebildet haben konnten, wurde das abgeschiedene

Produkt mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat schied sich ein weisser Körper ab, der den Schmelzpunkt 147—148° zeigte. Es ist das der Schmelzpunkt der Durylsäure



und mithin hat der entstandene Kohlenwasserstoff die Konstitution:



Der nicht durch Wasserdampf übergetriebene Rückstand schied sich ebenfalls als ein weisser Körper aus. Derselbe schmolz noch nicht bei 230°.

Diesen Körper einer höheren Untersuchung zu unterziehen fehlte es an genügendem Material.

Zur Charakterisierung des Kohlenwasserstoffs habe ich zunächst ein Dibrom-Produkt dargestellt.

Dibrompropylpseudocumol.

$C_6Br_2(CH_3)_3C_3H_7$.

2 gr des reinen Kohlenwasserstoffs wurden bei Gegenwart von etwas Jod in einer Kältemischung und im Dunkeln der Einwirkung von Brom ausgesetzt, indem dasselbe im Überschuss durch eine feine Capillarröhre tropfenweise in den Kohlenwasserstoff eingetragen wurde, in welchem es sich unter heftigem

Zischen und Ausstossen von Bromwasserstoffdämpfen löste. Nach einiger Zeit wurde dasselbe zur Entfernung des überschüssigen Broms mit verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser gewaschen, wobei sich am Boden des Gefässes eine feste kompakte, gelblich gefärbte Krystallmasse abschied. Dieselbe wurde in heissem Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten das Dibromprodukt in langen feinen weissen zu Büscheln geformten Nadeln auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°. In kaltem Alkohol ist das Dibrompropylpseudocumol schwer löslich.

Brombestimmung.

0,1782 gr Substanz lieferten nach der Methode von Carius mit konz. HNO_3 und $AgNO_3$ im zugeschmolzenen Rohr 0,2085 gr Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br 50,00 %.	49,77 %.

Von konzentrierter Salzsäure wird der Kohlenwasserstoff in der Kälte nicht angegriffen; er schwimmt als braungelbes Öl auf derselben.

Um ein Mono- oder ein Dinitro-Produkt darzustellen, brachte ich den Kohlenwasserstoff in kleinen Portionen tropfenweise in einen grossen Überschuss von kalt gehaltener stark rauchender Salpetersäure, in der er sich unter Schütteln glatt auflöste. Nach beendeter Reaktion goss ich das Gemisch in Eiswasser, wobei sich das gebildete Nitroprodukt zusammenballte und als gelblich gefärbte kompakte Masse untersank. Durch Absaugen von der Flüssigkeit

getrennt, löste ich das Nitroprodukt in Alkohol, in dem es schwer löslich war. Durch wiederholte fraktionierte Krysallisation aus Alkohol erhielt ich drei Produkte. Der erste auskrystallisierende Körper bildete weisse krümliche bei 213° schmelzende Krystalle. Die Analyse ergab Resultate, die weder für ein Mono- noch ein Dinitropropylpseudocumol stimmten. Auch die Annahme, dass vielleicht die stark rauchende konzentrierte Salpetersäure die Propylgruppe nitriert hätte, konnte durch wiederholt vorgenommene Analysen nicht bestätigt werden. Das zweite in der Hauptmenge entstandene Produkt bildet feine weisse zu Büscheln geformte Nadeln, die bei 79° schmelzen. Aus Äther, in dem es sich leicht löst, umkrystalliert erhält man kleine weisse krümliche Krystalle, die denselben Schmelzpunkt besitzen. Zurück blieben minimale Mengen von Öl, das wahrscheinlich das Mononitropropylpseudocumol darstellt, der geringen Ausbeute wegen aber nicht näher untersucht werden konnte. Das bei 79° schmelzende Produkt erwies sich als:

Dinitropropylpseudocumol.

$C_6(NO_2)_2(OH_3)_3C_3H_7$.

Elementaranalysen.

0,2023 gr lieferten 0,4244 gr Kohlensäure und 0,1210 gr Wasser. 0,1672 gr gaben bei 758 mm Druck und 25° C. 17,2 ccm Stickstoff.

Berechnet;	Gefunden:
C 57,14 %.	56,94 %.
H 6,35 „	6,67 „
N 11,11 „	11,44 „

Die Einwirkung geht nach folgender Gleichung vor sich:

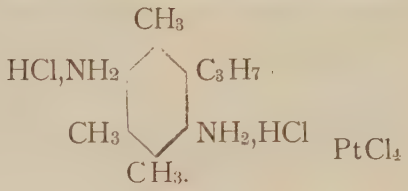
$$C_6H_2(CH_3)_3C_3H_7 + 2\,HNO_3 = C_6(NO_2)_2(CH_3)_3C_3H_7 + 2\,H_2O$$

Diamidopropylpseudocumol.

$C_6(NH_2)_2.(CH_3)_3.C_3H_7$

Zur Überführung der Dinitroverbindung in das Diamidoprodukt löste ich das Dinitropropylpseudocumol in heissem Alkohol, erhitzte es in einem 3/4 Liter Kolben mit Zinn und Salzsäure einige Stunden lang am Rückflusskühler und filtrierte nach dem Erkalten ab. Nach Verdampfen der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefüllt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das etwas auf dem Wasserbade eingedampfte Filtrat mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit Äther geschüttelt. Es schied sich die Base in kleinen Nadeln aus. Dieselbe wurde in etwas Salzsäure aufgenommen und das salzsaure Salz der Base mit Platinchloridlösung versetzt. Nach einiger Zeit erhielt ich in schön ausgebildeten rotbraunen kleinen Tafeln das:

Salzsaure Diamidopropylpseudocumol Platinchlorid.



Platinbestimmung.

0,3126 gr Substanz ergaben 0,1031 gr Platin.

Berechnet;	Gefunden:
Pt 32,33 %.	32,66 %.

Hierauf stellte ich Versuche an nur eine Nitrogruppe in eine Amidogruppe überzuführen, um auf diese Weise ein Amidonitropropylpseudocumol zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde in die alkoholische Lösung des Dinitroproduktes gleichzeitig ein starker Brom von Ammoniak und Schwefelwasserstoff geleitet. Nach 24stündigem Einleiten wurde der Versuch unterbrochen, die Lösung von abgeschiedenen Schwefel durch Filtrieren getrennt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende gelblich gefärbte Pulver erwies sich bei der Analyse als durch Schwefel verunreinigtes Dinitropropylpseudocumol. Es hatte also keine Einwirkung stattgefunden.

Propylpseudocumolsulfosäure.

$C_6H(CH_3)_3C_3H_7.SO_3H$.

Dieselbe entstand beim Lösen des Kohlenwasserstoffs in schwach rauchender Schwefelsäure

in der Kälte, wobei sich das Gemisch schwach erwärmte. Nach längerem Stehen hatten sich zwei Schichten gebildet. Die obere wurde abgehoben und ergab sich als unangegriffener Kohlenwasserstoff. Durch vorsichtigen Zusatz von einer kleinen Menge Eisstückchen zu der unteren Schicht schied sich die Sulfonsäure als weissgelbliche kompakte Masse ab Von einer Isolierung derselben wurde Abstand genommen und zur Reingewinnung derselben das Bariumsalz dargestellt.

Propylpseudocumolsulfosaures Barium.

$[C_6H(CH_3)_3C_3H_7.SO_3]_2Ba + H_2O$.

Das Gemisch von Sulfonsäure und überschüssiger Schwefelsäure wurde mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt und mit einem mit Wasser angerührten Brei von reinem kohlensaurem Barium versetzt. Nachdem von dem überschüssigen kohlensauren Barium und dem schwefelsauren Barium abfiltriert war, wurde der Rückstand nochmals mit einer grösseren Menge von Wasser aufgekocht und abfiltriert. Die wässrige Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der heissen gesättigten Lösung schied sich das Bariumsalz in kleinen weissen Blättchen ab, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0,1965 gr verloren bei 115—120° 0,0051 gr H_2O.

0,1965 gr lufttrocknes Salz gaben 0,0738 gr Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden;
H_2O 2,82 %.	2,59 %.
Ba 21,50 „	22,09 „

Propylpseudocumolsulfosaures Natrium.

$C_6H.(CH_3)_3C_3H_7.SO_3Na + {}^1/_2\ H_2O$.

Dasselbe wurde aus dem Bariumsalz dargestellt, indem die heisse wässrige Lösung des Salzes mit der in Wasser gelösten, berechneten Menge des betreffenden schwefelsauren Salzes versetzt wurde. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Barium wurde abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Das Natriumsalz schied sich in kleinen weissen Blättchen aus, die ${}^1/_2$ Molekül Krystallwasser enthalten.

0,1684 gr verloren bei 115—120° 0,0061 gr H_2O.

0,1684 gr lufttrocknes Salz gaben 0,0440 gr Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 3,29 %.	3,62 %.
Na 8,42 „	8,47 „

Propylpseudocumolsulfamid.

$C_6H(CH_3)_3C_3H_7.SO_2NH_2$.

Das aus dem Bariumsalz gewonnene Natriumsalz wurde trocken mit Phosphorpentachlorid in einer Reibschale zusammengerieben, bis die Masse breiförmig

wurde, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Das entstandene flüssige Sulfochlorid wurde in konzentrierten Ammoniak eingetragen und eine kurze Zeit geschüttelt. Beim Absetzen der Flüssigkeit schied sich das Propylpseudocumolsulfamid als gelbe kompakte Masse ab. Es ist leicht löslich in kaltem und heissem Alkohol und krystallisiert daraus in kleinen weissen Nadeln, die bei 112° schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1563 gr gaben bei 766 mm Druck und 16° C. 8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 5,81 %.	6,01 %.

Der Vorgang geht nach folgenden Reaktionen vor sich:

I. $C_6H(CH_3)_3C_3H_7SO_3Na + PCl_5 =$
$C_6H(CH_3)_3C_3H_7SO_2Cl + NaCl + POCl_3$.

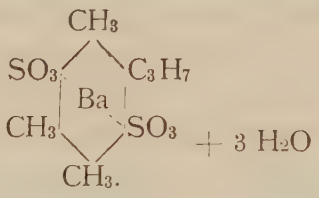
II. $C_6H(CH_3)_3C_3H_7SO_2Cl + NH_3 =$
$C_6H(CH_3)_3C_3H_7SO_2NH_2 + HCl$.

Da es Jacobsen[1] gelungen war mit Hülfe der Pyroschwefelsäure die Duroldisulfonsäure aus Durol darzustellen, versuchte ich auf demselben Wege eine Propylpseudocumoldisulfonsäure zu erhalten. Zu diesem Zwecke liess ich in einen Überschuss von Pyroschwefelsäure tropfenweise unter starker Abkühlung und häufigem Schütteln den Kohlenwasserstoff zufliessen. Zur Reinigung der entstandenen Disulfosäure wandte ich das Bariumsalz an.

---

[1]) 19, 1227.

Propylpseudocumoldisulfosaures Barium.



Das Gemisch von Disulfonsäure und überschüssiger Pyroschwefelsäure wurde mit Wasser stark verdünnt und mit kohlensaurem Barium versetzt.

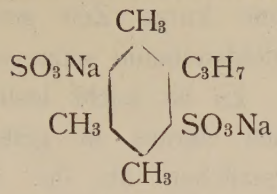
Das überschüssige kohlensaure Barium, sowie das entstandene schwefelsaure Barium wurde durch Filtrieren von der Lösung des Disulfosauren Barium getrennt. Um etwa noch zurückgebliebenes disulfosaures Barium zu gewinnen, wurde der ganze Niederschlag wiederholt mit Wasser aufgekocht und abfiltriert. Die ganze Lösung wurde hierauf auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten schied sich das propylpseudocumoldisulfosaure Barium in schwach gelben Schüppchen ab, die wie die Analyse ergab 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Das Salz ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Äther, noch schwerer in Alkohol.

0,2852 gr lufttrocknes Salz gaben 0,1317 gr Bariumsulfat.

0,3291 gr verloren bei 115—120° 0,0356 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 10,57 %.	10,81 %.
Ba 26,81 „	27,14 „

Propylpseudocumoldisolfosaures Natrium.

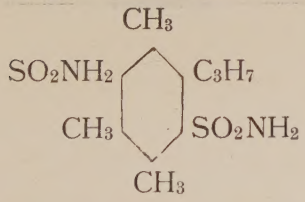


Dasselbe stellte ich aus dem Bariumsalz dar, indem die wässrige Lösung des reinen Salzes mit der in Wasser gelösten berechneten Menge des betreffenden schwefelsauren Salzes versetzt wurde. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Barium wurde abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Das Natriumsalz schied sich in weisslich gelben Blättchen aus.

0,3326 gr längere Zeit im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,1309 gr Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
Na 12,57 %.	12,74 %.

Propylpseudocumoldisulfamid.



Das aus dem Bariumsalz gewonnene Natriumsalz wurde trocken mit Phosphorpentachlorid in einer Reibschale zusammengerieben, bis die Masse breiförmig wurde. Das entstandene flüssige Sulfon-

chlorid wurde in konzentrierten Ammoniak eingetragen und eine kurze Zeit geschüttelt. Das Propylpseudocumoldisulfamid setzte sich als gelber Niederschlag ab. Es ist leicht löslich in Alkohol und scheidet sich daraus in gelblich gefärbten krümlichen Kryställchen ab, die sich bei 170° zersetzen.

Die Reaktionen gehen folgendermassen vor sich:

I. $C_6(CH_3)_3C_3H_7(SO_3Na)_2 + 2\,PCl_5 =$
$C_6(CH_3)_3C_3H_7(SO_2Cl)_2 + 2\,POCl_3 + NaCl$

II. $C_6(CH_3)_3C_3H_7(SO_2Cl)_2 + 2\,NH_3 =$
$C_6(CH_3)_3C_3H_7(SO_2NH_2)_2 + 2\,HCl.$

Stickstoffbestimmung.

0,1228 gr gaben bei 755 mm Druck und 16° C. 9,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 8,75 %.	9,11 %.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Töhl ausgeführt.

Es möge mir zum Schluss gestattet sein, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Michaelis für das freundliche Interesse, sowie Herrn Professor Dr. Töhl für seine liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten und ergebensten Dank aussprechen zu dürfen.